

**POLYESTER RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP5025377  
**Publication date:** 1993-02-02  
**Inventor:** YAMAMOTO NAOKI; others: 04  
**Applicant:** MITSUBISHI RAYON CO LTD  
**Classification:**  
**- International:** C08L67/02; C08L51/00; C08L51/08  
**- european:**  
**Application number:** JP19910235620 19910823  
**Priority number(s):**

**Report a data error here**

**Abstract of JP5025377**

**PURPOSE:** To obtain a polyester resin composition improved in impact resistance, especially under low temperature while retaining mechanical properties of strength, rigidity, etc.

**CONSTITUTION:** The objective composition obtained by melting and mixing a main resin component consisting of (A) a thermoplastic polyester resin and (B) polyorganosiloxane based graft copolymer obtained by subjecting a polyorganosiloxane rubber to graft polymerization with one or more kinds of vinyl monomer containing an epoxy group-containing vinyl-based monomer. The composition has excellent impact resistance and good appearance of molded article and can be employed in a wide use.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25377

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P H	8933-4 J		
51/00	L K S	7142-4 J		
51/08	L L T	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-235620  
(62)分割の表示 特願平2-224586の分割  
(22)出願日 平成2年(1990)8月27日

(71)出願人 000006035  
三菱レイヨン株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番19号  
(72)発明者 山本 直己  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内  
(72)発明者 柳ヶ瀬 昭  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内  
(72)発明者 中田 章  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内  
(74)代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】強度、剛性等の機械的性質を保持しつつ耐衝撃性、特に低温下での耐衝撃性を改善したポリエステル樹脂組成物を得る。

【構成】(A)熱可塑性ポリエステル樹脂、及び(B)ポリオルガノシロキサンゴムに、エポキシ基を含有するビニル系単量体を含む1種以上のビニル単量体をグラフト重合してなるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を主要樹脂成分とするものを熔融混合してなるポリエステル樹脂組成物。

【効果】耐衝撃性に優れており、成形品外観も良好であり、広い用途に使用できる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂、及び、  
(B) オルガノシロキサン99.8～60重量%とポリオルガノシロキサンゴム用架橋剤0.1～30重量%とポリオルガノシロキサン用グラフト交叉剤0.1～10重量%とを共重合した実質的に架橋構造を有するポリオルガノシロキサンゴムに、エポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体を、共重合体全体に占めるエポキシ基含有ビニル系共重量体由来する成分の比率が2～30重量%となるようにグラフト重合してなるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、を主要樹脂成分とするものを熔融混合してなるポリエステル樹脂組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は強度、剛性等の機械的性質を保持しつつ耐衝撃性、特に低温下での耐衝撃性を改善したポリエステル樹脂組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 従来より熱可塑性ポリエステル樹脂の耐衝撃性等の機械的性質を改善する方法として多くの提案があるが、その中でも特公昭58-47419号公報に記載されているポリエステル樹脂に $\alpha$ -オレフィン/グリシジルメタクリレート/酢酸ビニル共重合体を配合する方法は比較的優れた方法である。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特公昭58-47419号の方法で得られた樹脂組成物は室温付近での耐衝撃性は優れているものの、0℃以下の低温では衝撃強度の向上が充分でないという問題点をも有している。

##### 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはこのような現状に鑑み、熱可塑性ポリエステル樹脂の耐衝撃性を0℃以下の低温も含む広い範囲で改善したポリエステル樹脂組成物を得るべく鋭意検討した結果、熱可塑性ポリエステル樹脂に実質的に架橋構造を有する特定のポリオルガノシロキサンゴムに少なくともエポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体をグラフト重合させてなるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体樹脂を配合することにより上記目的を達成し得ることを見出し、本発明に到達した。

##### 【0005】 即ち、本発明の要旨とするところは、

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂、及び (B) オルガノシロキサン99.8～60重量%とポリオルガノシロキサンゴム用架橋剤0.1～30重量%とポリオルガノシロキサン用グラフト交叉剤0.1～10重量%とを共重合した実質的に架橋構造を有するポリオルガノシロキサンゴムに、エポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体を、共重合体全体に占めるエポキシ

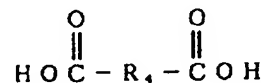
基含有ビニル系共重量体由来する成分の比率が2～30重量%となるようにグラフト重合してなるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を主要樹脂成分とするものを熔融混合してなるポリエステル樹脂組成物にある。

【0006】 本発明において用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂は (a) 芳香族ジカルボン酸と二価フェノール、低級脂肪族ジオール又は脂環式ジオールとを縮合してなるポリエステル、(b) 芳香族ヒドロキシカルボン酸からなる芳香族ポリエステル、又は、(c) 上記 (a) 及び (b) からなる共重合体を主な構成成分とするものである。

【0007】 本発明で用いられる芳香族ジカルボン酸は式、

##### 【0008】

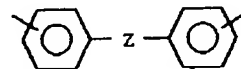
##### 【化1】



【0009】 で示される。〔式中、 $\text{R}_4$ は置換もしくは非置換のフェニレン基又は次式、

##### 【0010】

##### 【化2】

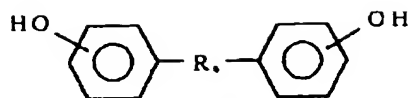


【0011】 (式中、Zは直接結合、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{CO}-$ を示す。) で示される基又はナフチレン基を示す。) ここで置換フェニレン基としては1～4個の置換基で置換されたフェニレン基を意味し、フェニレン基の置換基としては例えば塩素、臭素、メチル基等を挙げることができる。このような芳香族ジカルボン酸の具体例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニル $m$ 、 $m$ -ジカルボン酸、ジフェニル $p$ 、 $p$ -ジカルボン酸、ジフェニルメタン $m$ 、 $m$ -ジカルボン酸、ジフェニルメタン $p$ 、 $p$ -ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等を例示でき、これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。また、ポリエステルの物性を実用上実質的に低下させない範囲であればアジピン酸やセバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸を少量併用することもできる。

【0012】 また、本発明で用いる二価フェノールとしては例えばヒドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシナフタレン、ピフェニルジオール、1,8-ジヒドロキシアントラキノン等や次式、

##### 【0013】

##### 【化3】



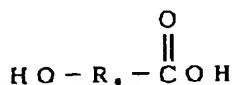
【0014】(式中 $R_5$ は酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 又はハロゲンで置換されていてもよい炭素数5以下のアルキレン基を示す。)を用いることができ、上記式の二価フェノールの具体例としては2, 2-ビス(4-ジヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4-ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

【0015】本発明で用いる低級脂肪族ジオールは炭素数2~6のアルキレンジオールであり、この具体例としてエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等を例示できる。脂環式ジオールとしてはシクロヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール等を例示できる。これらの二価フェノール、低級脂肪族ジオール、脂環式ジオールは単独の化合物を用いてもよく上記の2種以上の化合物を混合して用いてもよい。

【0016】本発明に使用される芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、

【0017】

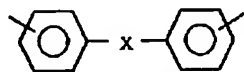
【化4】



【0018】(式中、 $R_6$ はフェニレン基又は

【0019】

【化5】



【0020】(式中、Xは直接結合又は炭素数5以下のアルキレン基を表す。)で示される基又はナフチレン基を示す。)で示されるヒドロキシカルボン酸を挙げることができる。このような芳香族ヒドロキシカルボン酸の具体例としてm-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-カルボキシフェニル)プロパン、4-ヒドロキシフェニル-4-カルボキシフェニルエーテル等を示すことができ、これらを単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0021】これらのポリエステルの中、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートを本発明におけるポリエステルとして用いた場合に低温を含むより広い範囲での耐衝撃性を発揮できるので好ましく用いられる。

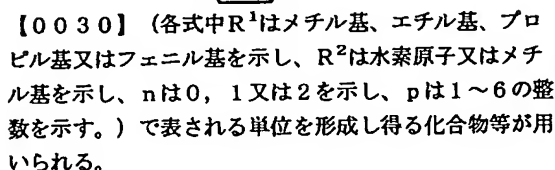
【0022】本発明において用いられるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を構成するポリオルガノシロキサンゴムは、オルガノシロキサンと架橋剤及びグラフト交叉剤を乳化重合することによって架橋微粒子として得ることができる。このポリオルガノシロキサンゴム成分のラテックスの製造にあたっては例えば米国特許第2891920号明細書、同第3294725号明細書等に記載された方法を用いることができる。本発明の実施にあたっては、オルガノシロキサンと架橋剤とグラフト交叉剤の混合液とをアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水とせん断混合する方法で製造することが好ましい。スルホン酸系乳化剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸がオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に重合開始剤としても作用するので好ましく用いられる。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩等を併用するとグラフト重合を行う際にポリマーの乳化状態を安定に維持するのに効果があるので好ましい。

【0023】ポリオルガノシロキサンゴムの調製に用いられるオルガノシロキサンとしては、3員環以上の環状オルガノシロキサンが用いられ、3~6員環のものが好ましく用いられる。このような環状オルガノシロキサンの例としてヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等を挙げることができる。本発明で用いるポリオルガノシロキサンゴムとしては環状オルガノシロキサンに由来する成分がジメチルシロキサンの繰返し単位を有するものが好ましい。

【0024】ポリオルガノシロキサンゴムの調製に用いられる架橋剤としては3官能性又は4官能性のもの、即ち、トリアルコキシアルキルあるいはアリールシラン又はテトラアルコキシシランが用いられ、このような架橋剤の具体例としてトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等を例示できる。本発明で用いる架橋剤としてはテトラアルコキシシランが好ましく、上記の中ではテトラエトキシシランが特に好ましく用いられる。

【0025】ポリオルガノシロキサンゴムの調製に用いられるグラフト交叉剤としては次式

**【0027】**



【0031】化6で表される単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシアルキルシロキサンはグラフト効率が低い<sup>1</sup>ため効率的にグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。(メタ)アクリロイルオキシアルキルシロキサンの中ではメタクリロイルオキシアルキルシロキサンが好ましく、この具体例として $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\delta$ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0032】化7で表される単位を形成し得るビニルシロキサンとしてはビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられ、化8で表される単位を形成し得るメルカプトシロキサンとしてはγ-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン等を挙げることができる。また、化9で表される単位を形成し得るグラフト交叉剤としてはp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。化6～化9の各式中nが0で表される単位を形成し得る化合物は架橋剤としても作用する。

【0033】ポリオルガノシロキサンゴム中、環状オルガノシロキサンに由来する成分は60重量%以上99.

8重量%以下、好ましくは70重量%以上99.8重量%以下であり、架橋剤に由来する成分の量は0.1~30重量%であり、グラフト交叉剤に由来する成分の量は0.1~10重量%である。架橋剤の使用量が0.1重量%より少ないと実質的な架橋構造の形成が困難になり得られる共重合体からの組成物の耐衝撃性が低下し、また、30重量%を越える量用いても有効な架橋構造の量は増加しない。グラフト交叉剤の使用量が0.1重量%より少ないと後のグラフト重合時に有効なグラフト鎖が形成されず、ポリオルガノシロキサンゴム粒子の組成物中での分散が不良となり、また10重量%を越える量用いるとグラフト重合時にグラフト交叉剤間の反応が起こり、いずれの場合も耐衝撃性が低下し本発明の目的を損なう恐れがある。

【0034】こうして得られたポリオルガノシロキサングムはビニル系単量体とグラフト共重合可能である。本発明で用いるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体はこのポリオルガノシロキサングムにエポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるものであり、エポキシ基含有ビニル系単量体由来する成分がグラフト共重合体中に2～30重量%含まれるようになっていればエポキシ基含有ビニル系単量体以外の他のビニル系単量体を共にグラフト重合させても良い。

【0035】エポキシ基含有ビニル系単量体としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジルイタコネートなどを例示することができ、これらの中でもグリシジルメタクリレートの使用がより好ましい。これらは2種以上併用してもよい。

【0036】エポキシ基含有ビニル系単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；スチレン、ハロゲン置換スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等を例示でき、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0037】グラフト共重合体におけるグラフトされたビニル系単量体に由来する成分の割合はグラフト共重合体の重量を100重量%としたときに5～50重量%で

あることが好ましく、10～30重量%であることがより好ましい。また、本発明で用いるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体としては、そのラテックスの平均粒子径が0.08～0.6 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、平均粒子径が0.08 $\mu$ mより小さくなると十分な衝撃強度を得るのが困難になり易く、0.6 $\mu$ mより大きくなると得られる共重合体からの組成物を成形した際の表面外観が悪化する恐れがある。このような平均粒子径を有するポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体は上述のポリオルガノシロキサングムラテックス存在下で、エポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上の単量体を一段又は多段で乳化グラフト重合することにより得ることができる。なお、エポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上の単量体としてエポキシ基含有ビニル系単量体以外の単量体も用い、多段でグラフト重合する場合は、最終段でエポキシ基含有ビニル系単量体を添加するのが好ましい。

【0038】なお、グラフト重合においてはグラフト共重合体の枝にあたる成分（ここではエポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上の単量体由来成分）が幹成分（ここではポリオルガノシロキサングム）にグラフトせずに枝成分だけで重合して得られる所謂フリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物として得られるが、本発明においてはこの両者を合わせてグラフト共重合体という。

【0039】本発明で用いられるポリエステル樹脂とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体との配合割合は得られる組成物の衝撃強度の点からポリエステル樹脂100重量部に対してポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体が1～70重量部であることが好ましく、5～50重量部であることがより好ましい。ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体が1重量部未満ではポリエステル樹脂の耐衝撃性の改善効果が乏しく、70重量部を越えると組成物からの成形物の強度、剛性、耐熱性が損なわれる傾向にある。本発明の組成物としては樹脂成分が上述のものである限りは、組成物の耐熱性、機械的強度等をより向上させるためにこれに更に充填剤を含有させることができる。このような充填剤としては繊維状、粒子状、粉体状等種々の形状のものをを用いることができる。

【0040】充填剤としては例えばガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム、アスベスト、炭化珪素、セラミック繊維、金属繊維、窒化珪素、アラミド繊維、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、三酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化鉄、二硫化モリブデン、マイカ、タルク、カオリン、パイロフィライト、ベントナイト、セリサイト、ゼオライト、ウオラストナイト、その他のクレー、フェライト、黒鉛、石膏、ガラスビーズ、ガラスパール、石英等を挙げることが

できる。充填剤を用いる場合には樹脂成分100重量部に対して充填剤を10～300重量部とすることが好ましい。10重量部未満では耐熱性、機械的強度等の向上効果が小さく、300重量部を超えると組成物の熔融流動性が悪くなり成形品の外観が損なわれる恐れがある。本発明の樹脂組成物には、必要に応じて可塑剤、難燃剤、滑剤、顔料等を配合し得る。

【0041】本発明の組成物は少なくともポリエステル樹脂とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体とを熔融混合して得られるものであればどのような手段で調製してもよいが、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の金属塩水溶液中に投入して塩析・凝固して分離回収、乾燥して得たポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体乾燥粉とポリエステル樹脂と必要に応じて充填剤とを押出機内で熔融混練、ペレット化するのが好ましい。こうして得られるペレットは幅広い温度で成形可能であり通常の射出成形機を用いて成形することができる。

#### 【0042】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。各記載中「部」は「重量部」を示す。なお各実施例、比較例での諸物性の測定は絶乾条件において下記の方法により測定した。

平均粒子径：準弾性光散乱法（MALVERN SYSTEM 4600、測定温度25℃、散乱角90°）によりラテックスを水で希釈したものを試料液として測定した。

アイゾット衝撃強度：ASTM D 256の方法（1/8”、ノッチ付き）で測定した。

熱変形温度：ASTM D 648の方法（高荷重18.6Kg/cm<sup>2</sup>）で測定した。

表面外観：目視により、パール光沢が無いものを○、有るものを×とした。

#### 【0043】参考例1

テトラエトキシシラン2部、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びドデシルベンゼンスルホン酸それぞれ1部を溶解した蒸留水200部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーを用いて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーを用い300Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乳化させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。このラテックスをコンデンサー及び攪拌翼を備えたセパブルフラスコに移し、攪拌混合しながら80℃で5時間加熱した後20℃で48時間放置し、その後、水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.0に中和することにより重合を完結させ、ポリオルガノシロキサンラテックス（ポリオルガノシロキサ

ンラテックスー１という）を得た。得られたポリオルガノシロキサンゴムへの転化率は８９．７％であった。

【００４４】このポリオルガノシロキサンラテックスー１を３００部採取し、攪拌翼を備えたセパラブルフラスコの中に入れ、窒素置換した後これを５０℃に昇温し、グリシジルメタクリレート１０部とｔｅｒｔ－ブチルヒドロパーオキシド０．０２４部の混合液を加えた。次いでこれに硫酸第一鉄０．００２部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩０．００６部、ロンガリット０．３部及び蒸留水１０部の混合液を加えラジカル重合させ、内温７０℃で４時間保持してグラフト重合体ラテックスを得た。グリシジルメタクリレートの重合率は９８．８％、グラフト共重合体ラテックスの平均粒子径は０．２０μｍであった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で凝固後、濾別乾燥し、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（Ｓ－１という）を乾粉として得た。

	Ｓ－２	Ｓ－３	Ｓ－４
メチルメタクリレート（部）	７．５		
スチレン／アクリロニトリル（部）		５．５／２	
α－ブチルアクリレート（部）			７．５
平均粒子径（μｍ）	０．２４	０．２４	０．２４

#### 【００４７】参考例５

Ｓ－１の製造過程で得たポリオルガノシロキサンラテックスー１を２８３部採取し、攪拌翼を備えたセパラブルフラスコの中に入れ、蒸留水１００部を加え窒素置換した後、これを６０℃に昇温し、硫酸第一鉄０．００２部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩０．００６部、ロンガリット０．３部及び蒸留水１０部の混合液を加え、メチルメタクリレート１０部とクメンヒドロペルオキシド０．０３部の混合液を２０分かけて滴下し、滴下終了後１時間内温を６０℃に保持し、ついでグリシジルメタクリレート５部とクメンヒドロペルオキシド０．０１５部の混合液を１０分かけて滴下し、滴下終了後２時間内温を６０℃に保持してグラフト重合を完了した。ついで参考例１と同様の操作で凝固、乾燥を行いポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体Ｓ－５を得た。グラフト共重合体ラテックスの平均粒子径は０．２２μｍであった。

#### 【００４８】参考例６

シロキサン混合物をγ－メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン２部、オクタメチルシクロテトラシロキサン９８部の混合物１００部とする以外は実施例１と同様にしてポリオルガノシロキサンラテックス（ポリオルガノシロキサンラテックスー２という）を得、これに参考例１と同様にしてグラフト重合を行いポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（Ｓ－６という）を得た。ポリオルガノシロキサンゴムへの転化率は

#### 【００４５】参考例２～４

Ｓ－１の製造過程で得たポリオルガノシロキサンラテックスー１を各々２８３部採取して攪拌翼を備えたセパラブルフラスコの中に入れ、蒸留水９０部を加え窒素置換した後、これを６０℃に昇温し、硫酸第一鉄０．００２部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩０．００６部、ロンガリット０．３部及び蒸留水１０部の混合液を加え、グリシジルメタクリレート７．５部と表１に示す単量体とクメンヒドロペルオキシド０．０４部との混合液を２０分かけて滴下し、滴下終了後２時間内温を６０℃に保持してポリオルガノシロキサンゴムへのグラフト重合を行い、参考例１と同様の操作で凝固、乾燥を行いポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体Ｓ－２～Ｓ－４を得た。これらの共重合体の平均粒子径を表１に示す。

#### 【００４６】

#### 【表１】

８９．２％、グリシジルメタクリレートの重合率は９７．２％、グラフト共重合体ラテックスの平均粒子径は０．１９μｍであった。

#### 【００４９】参考例７

Ｓ－１の製造過程で得たポリオルガノシロキサンラテックスー１を３００部採取し、グリシジルメタクリレート１０部をメチルメタクリレート１０部に代える以外は参考例１と同様にしてグラフト共重合体ラテックスを得た。メチルメタクリレートの重合率は９８．８％、グラフト共重合体ラテックスの平均粒子径は０．２０μｍであった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で凝固後、濾別乾燥し、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（Ｓ－７という）を乾粉として得た。

#### 【００５０】参考例８

ジメチルテレフタレート１９４部、１，４－シクロヘキサジメタノール２８８部およびＮａＨＴｉ（ＯＣ<sub>4</sub>H<sub>9</sub>）<sub>3</sub>１４．４％のｎ－ブタノール溶液１０部をステンレス製の反応器に仕込み、攪拌しながら１９０～２００℃に加熱した。メタノールが留出しきってから温度を約２７０℃まで上昇させ、１ｍｍＨｇに減圧した。更に１．５時間かけて３００～３１０℃に昇温した後、窒素ガスを注入して反応器内を常圧に戻し、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート（ＰＣＴ）を得た。得られた重合体の融点は２９０～３００℃、固有粘度は０．７８であった。

#### 【００５１】実施例１～９、比較例１～７

ポリエステル樹脂として、ポリブチレンテレフタレート〔商品名、タフベツトN-1000、三菱レイヨン（株）製〕（以下PBTという）、ポリエチレンテレフタレート〔商品名ダイヤナイトPA-210、三菱レイヨン（株）製〕（以下PETという）または参考例8で得たPCTを用い、これらと各参考例で得たポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体S-1～S-6とを表2に示す割合で配合し、二軸押出機（東芝機械製、TEM-35B）を用いてペレット化した。このペレットを乾燥後、射出成形機（住友重機製、プロマツト射出成形機）を用い試験片を成形し、耐衝撃性の評価を実施した。押出機および射出成形機のシリンダー温度はPBTの場合が240℃、PETの場合が280℃、PCTの場合が310℃とし、金型温度はPBTの場合が80℃、PET、PBTの場合が120℃とした。結果を表2に示す。

【0052】一方、比較のため各ポリエステル樹脂のみ

を用いた場合（比較例1～3）本発明で用いる、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の代わりに参考例1のS-1の製造過程で得られたポリオルガノシロキサンラテックスを凝固、乾燥して得たゴム（以下S-10という）を用いた場合（比較例4）、架橋構造を有さないポリオルガノシロキサンにエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフトした共重合体を用いた場合（比較例5）、エポキシ基含有ビニル系単量体を含むビニル系単量体の代わりにメチルメタクリレートグラフトした共重合体を用いた場合（比較例6）及び、従来より使用されている耐衝撃性改質剤ボンドファーストE（住友化学（株）製、 $\alpha$ -オレフィンとグリシジルメタクリレートとの共重合体）を用いた場合（比較例7）も同様に試験片を成形し、耐衝撃性の評価を実施した。その結果を併せて表2に示す。

【0053】

【表2】

	樹脂組成（部）				アイソット		HDT 高荷重 （℃）	外観
	ポリエステル樹脂	グラフト 共重合体	衝撃強度 （kg・cm/cm）					
			23℃	-10℃				
実施例 1	PBT 80	S-1 20	89	87	58	○		
2	PBT 80	S-2 20	91	86	56	○		
3	PBT 80	S-3 20	90	82	57	○		
4	PBT 80	S-4 20	87	81	57	○		
5	PBT 80	S-5 20	97	93	58	○		
6	PBT 70	S-1 30	102	95	55	○		
7	PBT 90	S-1 10	83	78	59	○		
8	PET 80	S-1 20	88	86	77	○		
9	PCT 80	S-1 20	81	75	99	○		
比較例 1	PBT 100		4	3	61	○		
2	PET 100		3	2	81	○		
3	PCT 100		3	2	103	○		
4	PBT 80	S-10 20	27	25	56	×		
5	PBT 80	S- 6 20	22	21	56	×		
6	PBT 80	S- 7 20	25	21	56	×		
7	PBT 80	BF-E 20	84	42	54	○		

【0054】表2において、PBTはポリブチレンテレフタレート、PETはポリエチレンテレフタレート、PCTはポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、BF-Eはボンドファースト-Eの略称である。

【0055】実施例10～17、比較例8～12表3に示す種類及び配合割合のポリエステル樹脂、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体S-1及び充填剤とを配合して、実施例1と同様にしてペレット化、射

出成形して評価用試験片を得、耐衝撃性を評価した。結果を表3に示す。比較のため各種ポリエステル樹脂にガラス繊維（GF）を配合したもの（比較例8～10）、ポリブチレンテレフタレートにS-10とGFを配合したもの（比較例11）、ポリブチレンテレフタレートにボンドファースト-EとGFを配合したもの（比較例12）についても同様に評価した。結果を表3に併せて示す。



【0056】

【表3】

	樹脂組成（部）				充填剤 （部）		アイソット 衝撃強度 （kg・cm/cm）		HDT 高荷重 （℃）
	ポリエス テル樹脂		グラフト 共重合体				23℃	-10℃	
実施例10	PBT	80	S-1	20	GF	43	31	30	201
11	PBT	80	S-1	20	GF	67	28	27	213
12	PBT	80	S-1	20	GF	25	28	25	192
13	PBT	80	S-1	20	CF	43	21	20	205
14	PBT	80	S-1	20	タルク	43	19	18	201
15	PBT	70	S-1	30	GF	43	33	31	194
16	PET	80	S-1	20	GF	43	29	26	235
17	PCT	80	S-1	20	GF	43	29	27	270
比較例 8	PBT	100			GF	43	7	5	210
9	PET	100			GF	43	9	4	242
10	PCT	100			GF	43	8	5	282
11	PBT	80	S-10	20	GF	43	10	8	201
12	PBT	80	BF-E	20	GF	43	26	17	197

【0057】表3において、PBTはポリブチレンテレフタレート、PETはポリエチレンテレフタレート、PCTはポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、BF-Eはボンドファースト-E、GFはガラス繊維、CFは炭素繊維の略称である。

【0058】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂組成物は、耐衝撃性に優れており、成形品外観も良好で、より広い用途に使用できる熱可塑性樹脂となりうる。

フロントページの続き

(72)発明者 小白井 厚典  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
オン株式会社中央研究所内

(72)発明者 楊井 寿美  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
オン株式会社中央研究所内